

**PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN ZARAH NANO SnO₂ DAN NIKEL
TERSOKONG SnO₂ SERTA KAJIAN AKTIVITI PEMANGKINANNYA
TERHADAP PENGHIDROGENAN STIRENA**

NUR ARIESMA BINTI RAZANA

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

2007

**PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN ZARAH NANO SnO₂ DAN NIKEL TERSOKONG
SnO₂ SERTA KAJIAN AKTIVITI PEMANGKINANNYA TERHADAP
PENGHIDROGENAN STIRENA**

oleh

NUR ARIESMA BINTI RAZANA

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi
Ijazah Sarjana Sains**

OGOS 2007

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, setinggi-tinggi kesyukuran dipanjatkan pada Allah SWT kerana dengan limpah rahmat serta pertolonganNya, saya dapat menyiapkan tesis ini untuk memenuhi keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains.

Setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan terima kasih yang tidak terhingga saya tujukan buat penyelia yang dikasihi, Dr. Rohana Adnan di atas segala bimbingan, tunjuk ajar, dorongan, nasihat, idea dan ilmu pengetahuan yang telah dicurahkan kepada saya tanpa pernah jemu dan penuh kesabaran.

Tidak dilupakan juga, sekalung penghargaan dan jutaan terima kasih buat Dr. Afidah Abd Rahim, En. Ali Zaini, En. Mohd Nor, En Razak, En. Muthu, Cik Jamilah, En. Johari dan En. Karuna serta semua kakitangan Pusat Pengajian Sains Kimia di atas segala tunjuk ajar, bimbingan dan pertolongan yang telah dihulurkan.

Kepada ayahbonda yang tercinta serta ahli keluarga yang tersayang, yang sentiasa memberi sokongan dan dorongan serta kasih sayang yang tidak berbelah bagi.

Tidak ketinggalan kepada sahabat-sahabat yang dikasihi, Hamdah, Kak Mardiana, Kak Zunoliza, Azian, Marsita, Rozita, Anis, Amirah, Izzati dan semua yang sentiasa berada di sisi dan bersama di waktu suka dan duka. Terima kasih atas segalanya.

Akhir sekali, kepada Universiti Sains Malaysia di atas bantuan kewangan sepanjang menjalankan penyelidikan ini melalui Skim Siswazah Pembantu, geran Science Fund (305/PKIMIA/613309) serta FRGS (203/PKIMIA/671083).

KANDUNGAN

	Muka surat
PENGHARGAAN	ii
KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	vii
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI SINGKATAN	xiii
ABSTRAK	xiv
ABSTRACT	xvi
BAB SATU: PENGENALAN	
1.0 Latar belakang kajian	1
1.1 Teknologi nano	3
1.2 Klasifikasi bahan nano	5
1.3 Aplikasi bahan nano	6
1.3.1 Elektronik dan magnetik	6
1.3.2 Persekitaran	7
1.3.3 Bio perubatan	8
1.3.4 Pemangkinan	9
1.4 Logam oksida	10
1.4.1 Pengenalan	10
1.4.2 Stanum oksida	11
1.4.2.1 Sifat-sifat kimia dan fizik stanum oksida	11
1.4.2.2 Aplikasi stanum oksida	12
1.4.2.3 Kaedah penyediaan stanum oksida	14
1.5 Kaedah sol gel	15
1.6 Mangkin	18
1.6.1 Definisi mangkin	18

1.6.2	Mungkin homogen	18
1.6.3	Mungkin heterogen	19
1.6.4	Kaedah-kaedah penyediaan mungkin berasaskan logam	20
1.6.5	Kaedah penurunan kimia	21
1.6.5.1	Penstabil	23
1.6.5.2	Penyokong	24
1.6.5.3	Agen penurunan	25
1.7	Nikel	25
1.7.1	Sifat-sifat fizik dan kimia nikel	26
1.7.2	Aplikasi nikel tersokong logam oksida dalam pemangkinan	26
1.8	Penyataan masalah	29
1.9	Objektif kajian	30
1.10	Skop kajian	31

BAB DUA: KAEDAH DAN TATACARA

2.0	Bahan-bahan kimia	32
2.1	Sintesis stanum oksida melalui kaedah sol gel	32
2.2	Sintesis Ni tersokong stanum oksida melalui kaedah penurunan kimia	35
2.2.1	Kaedah penurunan serentak	36
2.2.2	Kaedah pengisitepuan	38
2.3	Pencirian	38
2.3.1	Analisis Spektroskopi Inframerah (FT-IR)	38
2.3.2	Analisis termogravimetri (TGA)	39
2.3.3	Analisis mikroskop elektron transmisi (TEM)	39
2.3.4	Analisis mikroskop elektron pengimbasan (SEM) dan penyebaran elektron sinar-X (EDX)	40
2.3.5	Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	40
2.3.6	Analisis luas permukaan menggunakan kaedah Brunauer-Emmett-Teller (BET)	41

2.4	Proses penghidrogenan	42
2.4.1	Sampel kawalan	42
2.4.2	Penghidrogenan terhadap stirena	42
2.4.3	Analisis kromatografi gas (GC)	43

BAB TIGA: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Penyediaan stanum oksida zarah nano melalui kaedah sol gel	44
3.1.1	Pengenalan	44
3.1.2	Kesan suhu pengkalsinan	45
3.1.3	Kesan kepekatan ammonia terhadap saiz zarah	51
3.1.4	Kesan selang masa titisan ammonia	59
3.1.5	Kesan suhu tindak balas	62
3.1.6	Kesan penambahan asid sitrik	66
3.2	Penyediaan nikel tersokong stanum oksida	74
3.2.1	Pengenalan	74
3.2.2	Kesan suhu tindak balas	74
3.2.2.1	Kaedah pengisitepuan dan penurunan serentak	74
3.2.3	Kesan peratus muatan nikel yang berbeza	81
3.2.3.1	Kaedah pengisitepuan dan penurunan serentak	81
3.2.3.2	Taburan elemen dalam sampel	88
	(a) Kaedah pengisitepuan	89
	(b) Kaedah penurunan serentak	91
3.2.4	Kesan penambahan sodium hidroksida	93
3.3	Penghidrogenan ke atas stirena	101
3.3.1	Kesan tempoh masa penghidrogenan	103
3.3.2	Kesan jisim mangkin	105
3.3.3	Aktiviti penghidrogenan oleh stanum oksida	106
3.3.4	Aktiviti penghidrogenan oleh nikel tersokong stanum oksida	111

3.3.4.1	Kesan suhu tindak balas penurunan	111
3.3.4.2	Kesan penambahan NaOH	115
 BAB EMPAT: KESIMPULAN		
4.1	Kesimpulan	118
4.2	Cadangan penyelidikan lanjutan	120
BAB LIMA: RUJUKAN		121
LAMPIRAN 1		141
LAMPIRAN 2		142
LAMPIRAN 3		143
LAMPIRAN 4		144
LAMPIRAN 5		145
LAMPIRAN 6		146
LAMPIRAN 7		147
LAMPIRAN 8		148
PENERBITAN DAN SEMINAR		1499

SENARAI JADUAL

		Muka surat
Jadual 2.1	Parameter yang dikaji dalam penghasilan zarah stanum oksida menggunakan proses sol gel.	35
Jadual 2.2	Parameter yang dikaji dalam penyediaan nikel tersokong stanum oksida.	38
Jadual 3.1	Peratus atom berdasarkan analisis EDX bagi setiap unsur dalam sampel stanum oksida sebelum dan selepas proses pengkalsinan pada suhu 400 °C. (Rujuk Lampiran 1, 2, 3 dan 4)	50
Jadual 3.2	Sampel stanum oksida yang dihasilkan menggunakan kepekatan ammonia yang berbeza.	51
Jadual 3.3	Kesan kepekatan ammonia terhadap saiz zarah stanum oksida.	55
Jadual 3.4	Luas permukaan dan diameter liang purata zarah stanum oksida pada kepekatan ammonia yang berbeza.	58
Jadual 3.5	Saiz dan luas permukaan zarah stanum oksida dengan selang masa titisan ammonia yang berbeza.	59
Jadual 3.6	Saiz zarah dan luas permukaan stanum oksida yang dihasilkan pada suhu berbeza.	62
Jadual 3.7	Saiz zarah stanum oksida yang dihasilkan pada suhu berbeza dan ditentukan melalui analisis TEM dan XRD.	65
Jadual 3.8	Peratus kehilangan berat bagi asid sitrik dan sampel SnO ₂ berdasarkan analisis TGA.	69
Jadual 3.9	Luas permukaan, diameter liang dan saiz zarah stanum oksida yang dihasilkan pada nisbah stanum kepada asid sitrik yang berbeza.	71
Jadual 3.10	Saiz, luas permukaan dan diameter liang purata zarah Ni/SnO ₂ dengan muatan 5 wt % nikel yang dihasilkan pada suhu yang berbeza melalui kaedah pengisitepuan.	80
Jadual 3.11	Luas permukaan Ni/SnO ₂ yang dihasilkan melalui kaedah penurunan serentak dan pengisitepuan dengan peratus muatan nikel yang berbeza.	84
Jadual 3.12	Peratus atom yang didapati dalam sampel Ni/SnO ₂ yang telah dihasilkan melalui kaedah pengisitepuan pada suhu 70 °C dan pH 9 dengan muatan 5 wt % nikel. (Rujuk Lampiran 5 dan 6)	91

Jadual 3.13	Peratus atom yang didapati dalam sampel Ni/SnO ₂ yang telah dihasilkan melalui kaedah penurunan serentak pada suhu 70 °C dan pH 9 dengan muatan 5 wt % nikel. (Rujuk Lampiran 7 dan 8)	93
Jadual 3.14	Kesan penambahan NaOH terhadap pH larutan dan saiz zarah Ni/SnO ₂ yang terhasil melalui kaedah pengisitepuan dan penurunan serentak dengan muatan nikel sebanyak 2.5 wt % pada suhu 80 °C.	96

SENARAI RAJAH

	Muka surat
Rajah 1.1 Perbandingan saiz nanokristal dengan bakteria, virus dan atom (Wong & Boyd, 1999).	6
Rajah 1.2 Zarah nano yang beraglomerat.	15
Rajah 1.3 Carta alir menunjukkan kaedah sol gel (Shukla & Seal, 2003).	16
Rajah 2.1 Carta alir penyediaan zarah nano stanum oksida.	33
Rajah 3.1 Spektrum FTIR bagi stanum oksida (a) tanpa dikalsin dan dikalsin pada suhu yang berbeza, (b) 200 °C (c) 300 °C (d) 400 °C dan (e) 500 °C.	46
Rajah 3.2 Spektrum XRD bagi stanum oksida yang telah dikalsin pada suhu 400 °C.	47
Rajah 3.3 Luas permukaan dan diameter liang zarah stanum oksida yang terhasil pada suhu pengkalsinan yang berbeza.	49
Rajah 3.4 Penukleusan dan pertumbuhan zarah dalam sol gel.	52
Rajah 3.5 Spektrum FTIR bagi zarah stanum oksida yang disintesis pada kepekatan ammonia yang berbeza (a) BD1(1.07 mol/L) (b) BD2 (3.20 mol/L) (c) BD3 (15.34 mol/L) (d) BD4 (7.48 mol/L) dan (e) BD5 (10.67 mol/L).	54
Rajah 3.6 Imej TEM bagi zarah stanum oksida yang dihasilkan pada kepekatan ammonia yang berbeza (a) 1.07 mol/L, (b) 3.20 mol/L, (c) 5.34 mol/L, (d) 7.48 mol/L dan (e) 10.67 mol/L. [Skala bar : 50 nm]	57
Rajah 3.7 Imej TEM zarah stanum oksida dengan selang masa titisan ammonia yang berbeza (a) 0.100 mL/min (b) 0.050 mL/min (c) 0.017 mL/min dan (d) 0.010 mL/min.	61
Rajah 3.8 Mikrograf TEM bagi sampel stanum oksida yang telah disintesis pada suhu yang berbeza (a) 30 °C (b) 50 °C (c) 70 °C dan (d) 90 °C. [Skala bar: 50 nm]	64
Rajah 3.9 Spektrum XRD bagi stanum oksida yang disintesis pada suhu yang berbeza, (a) 30 °C (b) 50 °C (c) 70 °C dan (d) 90 °C dan dikalsin pada suhu 400 °C.	65
Rajah 3.10 Spektrum FTIR sampel SnO ₂ pada nisbah stanum kepada asid sitrik yang berbeza, (a) tanpa asid sitrik (b) 1:1 (c) 1:3 (d) 1:4 dan (e) 1:5.	67
Rajah 3.11 Termogram bagi (a) asid sitrik (b) SnO ₂ dengan kehadiran asid sitrik, dikalsin pada suhu 400 °C dan (c) SnO ₂ tanpa kehadiran asid sitrik, dikalsin pada suhu 400 °C.	68

Rajah 3.12	Struktur kompleks stanum - sitrat yang mungkin, dicadangkan oleh Bhagwat <i>et al</i> (2006).	70
Rajah 3.13	Cadangan pengkoordinatan Sn (IV) dalam kompleks stanum - sitrat.	70
Rajah 3.14	Mikrograf TEM bagi sampel yang telah disintesis dengan kehadiran asid sitrik pada nisbah yang berbeza (a) tanpa asid sitrik, (b)1:1 (c)1:3 (d)1:4 dan (e)1:5. [Skala bar: 50 nm]	73
Rajah 3.15	Graf menunjukkan saiz zarah Ni/SnO ₂ dengan muatan 5 wt % nikel yang dihasilkan pada suhu yang berbeza melalui dua kaedah penurunan berlainan, pengisitepuan dan penurunan serentak.	76
Rajah 3.16	Imej TEM zarah Ni/SnO ₂ dengan muatan 5 wt % nikel yang dihasilkan pada suhu berbeza, (a) 70 °C (b) 80 °C (c) 90 °C dan (d) 100 °C melalui kaedah pengisitepuan (sebelah kiri) dan penurunan serentak (sebelah kanan).	78
Rajah 3.17	Imej SEM bagi sampel Ni/SnO ₂ dengan muatan nikel sebanyak 5 wt % yang telah disediakan melalui (a) kaedah pengisitepuan dan (b) kaedah penurunan serentak, pada suhu 70 °C.	78
Rajah 3.18	Spektrum XRD Ni/SnO ₂ yang mengandungi 10 wt % nikel dan telah dihasilkan pada suhu yang berbeza melalui kaedah pengisitepuan.	81
Rajah 3.19	Graf saiz zarah Ni/SnO ₂ yang dihasilkan pada suhu 80 °C melalui kaedah penurunan serentak dan pengisitepuan dengan peratus muatan nikel yang berbeza.	83
Rajah 3.20	Ilustrasi taburan nikel yang dipercayai berlaku di atas stanum oksida.	84
Rajah 3.21	Imej TEM zarah Ni/SnO ₂ yang dihasilkan melalui kaedah pengisitepuan (sebelah kiri) dan penurunan serentak (sebelah kanan) dengan kehadiran peratus muatan nikel yang berbeza (a) 2.5 wt % (b) 5 wt % (c) 7.5 wt % dan (d) 10 wt %	86
Rajah 3.22	Spektrum XRD bagi sampel Ni/SnO ₂ dengan % muatan nikel yang berbeza dihasilkan melalui kaedah pengisitepuan.	88
Rajah 3.23	Taburan unsur dalam sampel Ni/SnO ₂ yang telah dihasilkan melalui kaedah penurunan pengisitepuan pada suhu 70 °C dan pH 9 dengan muatan 5 wt % nikel (a) sampel (b) stanum (c) nikel (d) oksigen dan (e) karbon. [Skala bar: 10 µm].	90
Rajah 3.24	Taburan unsur-unsur dalam sampel Ni/SnO ₂ dengan muatan 5 wt % nikel yang telah dihasilkan melalui kaedah penurunan serentak pada suhu 70 °C dan pH 9 dengan muatan 5 wt % nikel (a) sampel (b) stanum (c) nikel (d) oksigen dan (e) karbon. [Skala bar : 100 µm]	92

Rajah 3.25	Imej TEM bagi sampel Ni/SnO ₂ dengan muatan 2.5 wt % nikel yang disediakan melalui kaedah pengisitepuan tanpa dan dengan kehadiran NaOH pada isipadu yang berbeza (a) tanpa NaOH (b) 0.1 mL (c) 0.5 mL (d) 1 mL dan (e) 4 mL.	97
Rajah 3.26	Imej TEM bagi sampel Ni/SnO ₂ dengan muatan 2.5 wt % nikel yang disediakan melalui kaedah penurunan serentak tanpa dan dengan kehadiran NaOH pada isipadu yang berbeza (a) tanpa NaOH (b) 0.1 mL (c) 0.5 mL (d) 1 mL dan (e) 4 mL.	98
Rajah 3.27	Graf luas permukaan zarah Ni/SnO ₂ dengan muatan 2.5 wt % nikel yang dihasilkan melalui kaedah pengisitepuan dan penurunan serentak dengan kehadiran NaOH dengan isipadu yang berbeza.	100
Rajah 3.28	Skema tindak balas penghidrogenan ke atas stirena.	101
Rajah 3.29	Kromatogram GC bagi larutan stok yang mengandungi substrat sebelum proses penghidrogenan dijalankan.	102
Rajah 3.30	Kromatogram GC selepas proses penghidrogenan selama 5 jam menggunakan 0.01 g mangkin Ni/SnO ₂ dengan muatan nikel sebanyak 5 wt %.	103
Rajah 3.31	Pengambilan hidrogen oleh mangkin SnO ₂ dan Ni/SnO ₂ dengan muatan nikel yang berbeza, dihasilkan melalui (a) kaedah pengisitepuan (b) kaedah penurunan serentak.	104
Rajah 3.32	Graf peratus pertukaran hasil menggunakan jisim mangkin Ni/SnO ₂ (10 wt %) yang berlainan dihasilkan melalui kaedah pengisitepuan dan penurunan serentak.	105
Rajah 3.33	(a) Aktiviti penghidrogenan ke atas stirena oleh stanum oksida yang dihasilkan dengan kepekatan ammonia yang berbeza beserta luas permukaan dan purata diameter liangnya dan (b) Saiz zarah stanum oksida yang dihasilkan dengan kepekatan ammonia yang berbeza.	108
Rajah 3.34	(a) Aktiviti penghidrogenan ke atas stirena oleh stanum oksida yang dihasilkan dengan suhu tindak balas berbeza beserta luas permukaan dan purata diameter liangnya dan (b) Saiz zarah stanum oksida yang dihasilkan dengan suhu tindak balas yang berbeza.	109
Rajah 3.35	(a) Aktiviti penghidrogenan ke atas stirena oleh stanum oksida yang dihasilkan tanpa dan dengan kehadiran asid sitrik beserta luas permukaan dan purata diameter liangnya dan (b) Saiz zarah stanum oksida yang dihasilkan tanpa dan dengan kehadiran asid sitrik dengan nisbah yang berbeza.	110
Rajah 3.36	Peratus pertukaran hasil bagi mangkin Ni/SnO ₂ yang disediakan melalui kaedah pengisitepuan pada suhu tindak balas yang berbeza dengan peratus muatan nikel yang berbeza.	112

Rajah 3.37	Peratus pertukaran hasil bagi mangkin Ni/SnO ₂ yang disediakan melalui kaedah penurunan serentak pada suhu tindak balas yang berbeza.	114
Rajah 3.38	Peratus pertukaran hasil bagi mangkin Ni/SnO ₂ (2.5 wt %) yang disediakan melalui kaedah pengisitepuan dengan isipadu NaOH yang berbeza.	116
Rajah 3.39	Peratus pertukaran hasil bagi mangkin Ni/SnO ₂ (2.5 wt %) yang disediakan melalui kaedah penurunan serentak dengan isipadu NaOH yang berbeza.	117

SENARAI SINGKATAN

BET	Brunauer-Emmett-Teller
C_{min}	Kepekatan larutan minimum
C_s	Kepekatan larutan pada takat keseimbangan
DMF	N, N-dimetilformamida
EDX	Penyebaran elektron sinar-X
E_g	Luang jalur
FID	Pengesan pengionan nyala
FTIR	Inframerah Transformasi Fourier
GC	Kromatografi gas
GHz	Giga hertz
HDA	Heksadeksilamina
PAA	Asid poli akrilik
PVP	Poli vinil pirolidon
RHA	Abu sekam padi
SEM	Mikroskop elektron pengimbasan
SMI	Interaksi logam - penyokong
TEM	Mikroskop elektron transmisi
TGA	Analisis termogravimetri
TOPO	Trioktilfosfin oksida
wt %	Peratus berat
XRD	Pembelauan sinar-X

**PENYEDIAAN DAN PENCIRIAN ZARAH NANO SnO₂ DAN NIKEL TERSOKONG
SnO₂ SERTA KAJIAN AKTIVITI PEMANGKINANNYA TERHADAP
PENGHIDROGENAN STIRENA**

ABSTRAK

Dalam penyelidikan ini, stanum oksida, SnO₂ yang bersaiz nano telah dihasilkan melalui kaedah sol gel dengan mempelbagaikan beberapa parameter yang terlibat iaitu kepekatan ammonia, kadar titisan ammonia, suhu tindak balas dan suhu pengkalsinan. Bagi mengkaji kesan agen pengkompleksan, nisbah asid sitrik kepada stanum yang berbeza juga digunakan. Penyediaan nikel tersokong stanum oksida telah dijalankan menggunakan kaedah penurunan kimia dalam medium akues melibatkan dua teknik yang berbeza iaitu pengisitepuan dan penurunan serentak. Tindak balas dijalankan menggunakan suhu tindak balas yang berbeza iaitu 70, 80, 90 dan 100 °C, peratus muatan nikel yang pelbagai, iaitu 2.5, 5, 7.5 dan 10.0 wt % dan pH larutan yang berbeza. Kesan parameter tersebut ke atas saiz zarah SnO₂ dan Ni/SnO₂ serta taburan, keserakan dan luas permukaannya dikaji dan dianalisis menggunakan analisis Inframerah Transformasi Fourier (FT-IR), mikroskop elektron transmisi (TEM), mikroskop elektron pengimbasan (SEM), penyebaran elektron sinar-X (EDX), pembelauan sinar-X (XRD) dan analisis luas permukaan menggunakan kaedah Brunauer-Emmett-Teller (BET). Didapati, suhu pengkalsinan 400 °C diperlukan untuk menghasilkan zarah SnO₂ yang tulin. Penambahan ammonia pada kepekatan yang lebih tinggi pula mempercepat kadar tindak balas hidrolisis dan kondensasi yang menyebabkan saiz zarah SnO₂ yang dihasilkan adalah lebih besar. Secara keseluruhannya, saiz zarah SnO₂ yang diperoleh adalah dalam lingkungan 4.0 ± 0.9 hingga 7.1 ± 2.4 nm. Kajian ini berjaya menghasilkan SnO₂ dengan luas permukaan yang lebih tinggi iaitu antara 75 hingga 114 m²/g berbanding yang dilaporkan dalam literatur. Di samping itu, didapati juga kadar titisan ammonia yang lambat akan menghasilkan zarah yang bersekar dengan baik. Bagaimanapun, kadar yang terlalu

perlahan (0.01 mL/min) menghasilkan zarah yang lebih besar. Manakala, suhu tindak balas yang tinggi menghasilkan zarah yang lebih kecil tetapi beragregat. Penambahan asid sitrik memberikan kesan yang baik terhadap keserakan zarah SnO_2 , bagaimanapun zarah-zarah yang lebih besar telah diperolehi. Analisis menunjukkan kaedah pengisitepuan menghasilkan zarah nikel yang tersebar dengan baik di atas penyokong yang digunakan. Manakala kaedah penurunan serentak menunjukkan taburan yang tidak sekata. Suhu tindak balas yang tinggi didapati menghasilkan zarah Ni/SnO_2 yang lebih besar melalui kaedah pengisitepuan, sementara zarah yang lebih kecil diperolehi melalui kaedah penurunan serentak pada keadaan yang sama. Aktiviti pemangkinan oleh SnO_2 dan Ni/SnO_2 seterusnya dikaji melalui proses penghidrogenan ke atas stirena. Stanum oksida yang dihasilkan dalam keadaan berakali yang tinggi mampu menunjukkan aktiviti pemangkinan yang tinggi. Peratus pertukaran stirena kepada etil benzena sekitar 25 hingga 75 % diperolehi bergantung kepada kaedah penyediaan dan parameter eksperimen yang digunakan terutamanya pH dan suhu tindak balas.

Kata Kunci: Stanum oksida, Nikel tersokong stanum oksida, Penghidrogenan, Stirena

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SnO₂ NANOPARTICLES AND SnO₂ SUPPORTED NICKEL NANOPARTICLES AND THE STUDY OF THEIR CATALYTIC ACTIVITIES ON THE HYDROGENATION OF STYRENE

ABSTRACT

In this research, nanosize tin oxide, SnO₂ was prepared using sol gel method by varying the reaction parameters such as ammonia concentration, ammonia feed rate, reaction temperature and calcination temperature. To study the effect of complexing agent, citric acid with different ratio of acid to tin was used. Tin oxide supported nickel, Ni/SnO₂, were prepared using two different chemical reduction methods i.e.; impregnation and simultaneous reduction. Reactions were carried out using different experimental temperatures (70, 80, 90 and 100 °C), different nickel loadings (2.5, 5, 7.5 and 10 wt %) and different pH. The influences of these parameters on the particles size, particles distribution and surface area were investigated using Fourier Transform Infrared (FTIR), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analysis. It was found that calcination temperature of 400 °C was needed to produce high purity tin oxide. The addition of higher concentration of ammonia led to a faster hydrolysis rate and condensation process thus, resulting in bigger tin oxide nanoparticles. In general, the particles size for SnO₂ obtained were in the range of 4.0 ± 0.9 to 7.1 ± 2.4 nm. This study successfully produced SnO₂ particles with larger surface area which is around 75 to 114 m²/g compared to the value reported in the literature. It was also observed that the slower ammonia feed rate produced small and well-distributed particles. However, a very slow feed rate (0.01 mL/min) led to bigger particle. Higher reaction temperature resulted smaller but highly aggregated tin oxide particles. The addition of citric acid resulted in good particles distribution, but larger particle size was observed. It was observed that the increase of reaction temperature led to bigger Ni/SnO₂ particles in impregnation

method, in contrast to the particles produced using simultaneous reduction method. Analysis showed that nickel was evenly distributed on the support in impregnation method while the latter method contains less evenly distributed particles. The catalytic activities of SnO_2 and Ni/SnO_2 were later investigated in the hydrogenation process of styrene. It was revealed that tin oxide prepared in high alkaline condition exhibited high catalytic activity. The conversion of styrene to ethyl benzene between 25 to 75 % was obtained depending on the preparation method and experimental parameters especially on pH and experimental temperature.

Key words: Tin oxide, Nickel supported on tin oxide, Hydrogenation, Styrene

BAB SATU

PENGENALAN

1.0 Latar belakang kajian

Sehingga hari ini, logam oksida telah digunakan dengan meluas dalam pelbagai bidang penting seperti elektronik, perubatan dan persekitaran. TiO_2 sebagai contoh adalah pilihan utama dalam aplikasi fotomangkin (Knauth *et al.*, 2003). Manakala SiO_2 pula telah diketahui umum penggunaannya yang meluas dalam bidang elektronik.

Stanum oksida pula merupakan logam oksida yang semakin diberi perhatian oleh sebab sifat-sifatnya yang pelbagai dan menarik serta berguna dalam pelbagai bidang. Antaranya ialah lutsinar dalam jarak cahaya nampak dan sangat stabil secara kimia dan fizik (Seo *et al.*, 2006). Ia juga mempunyai ruang jalur (*band gap*) yang luas pada suhu bilik ($E_g = 3.6 \text{ eV}$) (Wang *et al.*, 2004). Ciri-ciri ini telah menjadikannya sangat sesuai sebagai bahan yang digunakan dalam aplikasi pengesan gas dan filem lutsinar berkonduktiviti (Si *et al.*, 2004). Malah penggunaannya juga meliputi bidang pemangkinan dan umumnya sangat efektif bertindak sebagai mangkin dalam proses pengoksidaan (Batzill & Diebold, 2005).

Ekoran ciri-ciri menarik ini dan potensi untuk digunakan dalam pelbagai bidang, pelbagai kaedah dan teknik telah dibangunkan untuk menghasilkan stanum oksida dengan ciri-ciri yang menepati penggunaannya. Di samping itu, tidak ketinggalan juga, keseluruhan penyelidik berusaha menghasilkannya pada skala nano dengan bentuk yang berbeza serta menunjukkan penyerakan zarah yang baik. Hal ini kerana bahan pada skala nano menunjukkan ciri kimia dan fizik yang sangat berbeza daripada bahan pukal. Keberkesanannya apabila digunakan dalam aplikasi tertentu juga lebih efektif

disebabkan oleh bahan nano menyumbang kepada luas permukaan yang jauh lebih besar.

Penyelidik-penyelidik juga melihat potensi stanum oksida yang lebih luas apabila ia digandingkan dengan logam-logam lain. Keaktifannya sebagai mangkin dalam proses pengoksidaan CO meningkat apabila Ru diserakkan di atasnya (Hanyis *et al.*, 2006). Begitu juga lapisan nipis stanum oksida dengan komposisi 0.42 wt % Ru telah menunjukkan keupayaan berganda sebagai pengesan hidrokarbon (Niranjan *et al.*, 2002). Di samping itu, khusus dalam bidang pemangkinan, oksida ini mempunyai potensi yang tinggi untuk digunakan sebagai penyokong bagi memastikan penyerakan logam yang baik, sekaligus meningkatkan keaktifan mangkin tersebut. Wang *et al.*, (2006) telah melaporkan bahawa SnO_2 telah bertindak sebagai penyokong yang baik kepada aurum. Malah, Au/SnO_2 yang dihasilkan juga merupakan mangkin yang sangat aktif untuk pengoksidaan CO pada suhu yang rendah.

Dalam bidang pemangkinan, kecenderungan kebanyakan penyelidik terhadap mangkin dalam kumpulan heterogen adalah berdasarkan beberapa perkara. Antaranya merujuk kepada kestabilan mangkin tersebut, kemudahan untuk memisahkan hasil daripada mangkin serta keupayaan tinggi mangkin dalam proses penghidrogenan ke atas kumpulan berfungsi yang sukar diturunkan (Nishimura, 2001).

Mangkin digunakan dalam pelbagai proses tindak balas. Proses penghidrogenan adalah antara contoh tindak balas yang sentiasa dikaji dan diteliti. Sejak sekian lama, nikel Raney dan nikel tersokong logam oksida telah diketahui berupaya mengaktifkan hidrogen pada keadaan tindak balas sederhana.

Kajian ini tertumpu kepada kebolehan SnO_2 bertindak sebagai penyokong kepada logam nikel sekaligus membentuk mangkin baru dan keberkesananannya diuji

terhadap tindak balas penghidrogenan. Penghasilan Ni/SnO₂ pada skala nano yang bertindak sebagai mangkin untuk tindak balas penghidrogenan dilihat sangat menarik kerana belum pernah dilaporkan kebolehannya dalam proses penghidrogenan.

1.1 Teknologi nano

Dunia nano secara umumnya bermula apabila Michael Faraday (Klabunde dan Mulukutla, 2001) telah melaporkan zarah nano aurum menunjukkan kepelbagaian warna melalui kesan cas permukaan pada tahun 1857. Faraday mendapati zarah emas yang bersaiz 6 nm adalah berwarna merah sementara yang bersaiz 12 nm berwarna biru. Fakta yang ditemui ini diaplikasikan dalam pembuatan kaca dan seramik dengan menggunakan zarah nano emas sebagai pigmen berwarna.

Teknologi nano terus berkembang apabila Richard Feynman, pemenang hadiah Nobel menyampaikan syarahan yang bertajuk "There's Plenty of Room at the Bottom" kepada ahli persatuan fizik Amerika pada tahun 1959. Syarahan ini telah mencetuskan perkembangan yang hebat dalam teknologi nano (Rao & Cheetham, 2001).

Diketahui, bahan nano amat berbeza sekali sifatnya berbanding bahan pukal. Sebelum mendefinisikan teknologi nano, teknologi itu sendiri boleh dimaksudkan sebagai inovasi manusia yang merangkumi pengetahuan serta proses untuk membangunkan sesuatu sistem yang boleh menyelesaikan masalah di samping memperkasa kebolehan manusia. Teknologi nano pula boleh diuraikan sebagai pengkajian dan penggunaan bahan, alat atau sistem pada skala nano (Lucas *et. al*, 2001). Di samping itu, ia juga menggambarkan penciptaan dan eksploitasi ke atas bahan yang mempunyai sifat dan ciri di antara atom dan bahan pukal yang berdimensi dalam julat nanometer, ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) (Rao & Cheetham, 2001). Teknologi ini

menawarkan kaedah untuk mengawal cara bahan dibuat dan cara peralatan berfungsi pada peringkat atom dan molekul. Melalui kaedah kawalan ini, kemungkinan untuk menghasilkan bahan dan peralatan baru menjadi tidak terbatas.

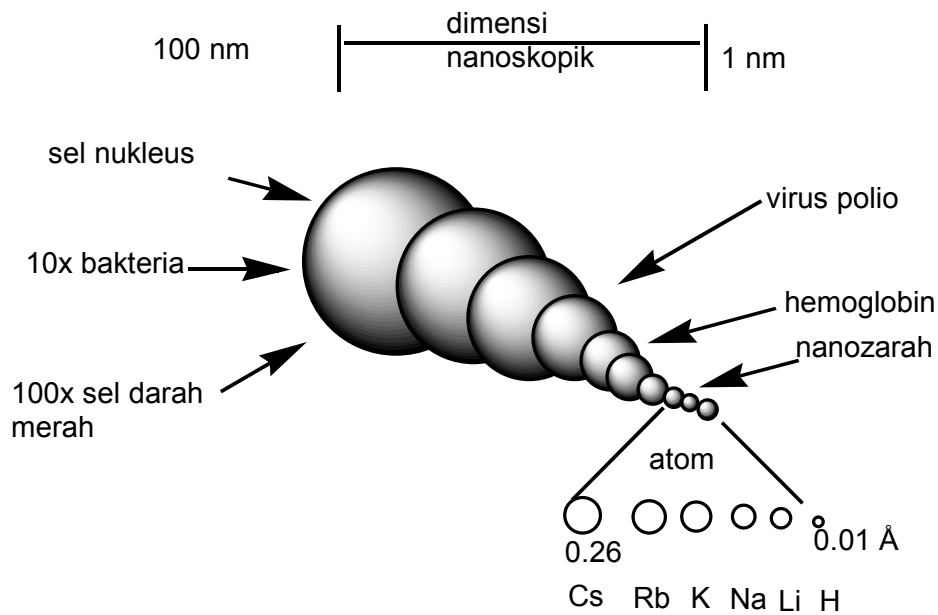
Pada skala nano, hukum-hukum fizik yang berlainan mula mendominasi, sifat-sifat bahan mula berubah dan kelakuan permukaan mula mendominasi fasa pukal. Bahan yang berskala nano mempunyai luas permukaan yang jauh lebih tinggi berbanding bahan pukal. Ciri yang unik lagi menarik ini amat penting untuk aplikasi dalam pelbagai bidang termasuk pengaratan, penurunan, penyerapan dan pemangkinan. Diketahui, zarah nano yang bersaiz 3 nm mempunyai 50 % atom di atas permukaannya, berbanding partikel yang bersaiz 20 nm yang hanya memiliki 10 % atom pada permukaannya (Klabunde & Mulukutla, 2001). Oleh itu, adalah menjadi matlamat kajian pada hari ini untuk menghasilkan saiz zarah sekecil yang mungkin, kerana ini boleh meningkatkan keupayaan sesuatu bahan, alat atau sistem yang menggunakannya.

Sehingga hari ini, teknologi nano telah diaplikasi dalam pelbagai bidang penting seperti komputer, elektronik, perubatan, pembuatan, tenaga, pemangkinan dan sebagainya serta diuraikan dengan lebih lanjut dalam bab seterusnya, iaitu Bahagian 1.3.

1.2 Klasifikasi bahan nano

Pelbagai nama dan label telah digunakan semasa berlakunya evolusi bahan berstruktur nano. Klasifikasi bahan nano dengan definisinya diterangkan di bawah (Klabunde & Mulukutla, 2001).

- a. *Gugusan* – Koleksi unit atom atau molekul yang reaktif yang terdiri daripada 1 sehingga 50 unit.
- b. *Koloid* – Fasa cecair yang stabil yang mengandungi zarah yang bersaiz di antara 1- 1000 nm.
- c. *Zarah nano* – Zarah pepejal yang bersaiz diantara 1-1000 nm. Ia boleh wujud dalam bentuk zarah nano kristal, kristal yang beragregat atau kristal individu. Perbezaan zarah nano dengan molekul alam semulajadi ditunjukkan dalam Rajah 1.1.
- d. *Struktur nano atau bahan berskala nano* – Sebarang bahan pepejal yang mempunyai dimensi nano meter. Bahan nano yang terdiri daripada tiga, dua dan satu dimensi adalah merujuk kepada zarah-zarah, filem nipis dan wayar nipis.
- e. *Bahan fasa nano* – Sama seperti bahan berstruktur nano.
- f. *Titik kuantum* – Zarah yang mempamerkan kesan saiz kuantum sekurang-kurangnya pada satu dimensi.



Rajah 1.1: Perbandingan saiz nanokristal dengan bakteria, virus dan atom (Wong & Boyd, 1999).

1.3 Aplikasi bahan nano

Kajian pada peringkat asas (*fundamental*) ke atas teknologi nano adalah bertujuan mengeksploitasi ciri-ciri bahan nano untuk diterjemahkan kepada bentuk aplikasi seperti pembuatan bahan. Teknologi nano telah diaplikasi dalam pelbagai bidang penting seperti berikut:

1.3.1. Elektronik dan magnetik

Sifat yang unik ini terbentuk kesan daripada penghadan kuantum yang ditunjukkan oleh zarah-zarah kecil. Oleh itu, zarah nano adalah sesuai untuk aplikasi berikut:

- *Penyimpan maklumat*

Media yang dapat menyimpan maklumat pada permukaan yang bersaiz nano dan titik kuantum yang dapat dihasilkan oleh nanolito grafik (Burmeister *et al.*, 1998).

- *Komputer nano*

Cip computer yang dibuat daripada susunan 2-dimensi atau 3-dimensi logam atau semikonduktor bersaiz nano yang dihasilkan begitu kecil supaya kebolehan dan keberkesnannya dapat ditingkatkan (Anon, 2002).

- *Sensor/penderia*

Zarah nano logam yang porous serta beragregat boleh disediakan melalui kaedah '*low-load compression*'. Sifat kekonduksian elektriknya didapati berubah apabila penyerapan cahaya berlaku. Nayral *et al.* (2000) telah menghasilkan sejenis pengesan/penderia gas yang mengandungi unsur timah dengan keadaan valensi sifar pada teras bahan dan dikelilingi satu lapisan nipis stanum oksida. Penderia yang dicipta berasaskan logam Pd dan Mo berbentuk wayar nano telah dibangunkan oleh Walter *et al.*, (2002). Nanowayar yang telah dihasilkan ini amat sesuai digunakan dalam peralatan analisis kimia berasaskan penderia seperti alat nano. Dalam kajian ini, nanowayar yang dihasilkan telah diuji dan dapat berfungsi dengan baik sebagai penderia gas hidrogen.

1.3.2 Persekitaran

Pencemaran adalah petunjuk kepada penggunaan taraf teknologi yang rendah dan kurang kawalan ke atas bahan pemprosesan yang digunakan. Melalui teknologi nano, industri dapat menghasilkan lebih banyak produk berbanding bahan sisa sekaligus memberi manfaat yang besar kepada manusia. Jalan alternatif ini memberi

kelebihan dan kebaikan seperti mudah, murah, penghasilan berulang kali, dan mesra alam.

- *Penyerap pemusnah*

Zarah nano oksida logam dengan bentuk kristal yang spesifik dapat menunjukkan kereaktifan permukaan intrinsik yang tinggi serta luas permukaan yang besar sekaligus membolehkannya menyerap spesies kimia dan bahan toksik secara tak berbalik. Lucas *et al.* (2001) telah melaporkan kebolehan nanokristal seperti MgO, CaO, Al₂O₃ dan ZnO yang menyerap gas berasid, molekul organik berkutub dan kandungan senjata kimia/biologi. Selain itu, Rajagopalan *et al.* (2002) mendapati nano kristal MgO adalah lebih berkesan sebagai penyerap pemusnah untuk sebatian organofosforus berbanding karbon yang diaktifkan pada suhu bilik.

- *Sel solar*

Zarah nano semikonduktor adalah lebih efisien sebagai sel solar untuk penghasilan elektrik (*photovoltaics*). Raffaele *et al.* (2002) telah memperkenalkan titik-titik kuantum yang tersusun secara normal terpisah dari satu sama lain oleh satu medium penebat supaya dapat menghasilkan satu kumpulan sel solar fotovolt. Manakala, Aranyos *et al.* (2001) pula telah membangunkan sel solar yang sensitif terhadap bahan pencelup yang diperbuat daripada sebatian oksida logam yang berstruktur nano.

1.3.3 Bio perubatan

Teknologi nano juga memainkan peranan yang besar dalam bidang perubatan (Silva, 2004). Ujian biologi menjadi lebih pantas, lebih sensitif dan lebih fleksibel apabila nano zarah digunakan dalam label sel. Contoh-contoh kegunaan teknologi nano dalam bidang bio perubatan adalah:

- *Mesin imun*

Sejenis biomolekul yang cukup besar untuk mengangkut komputer nano bersama satu alatan yang lengkap untuk mengenalpasti permukaan biologi disamping berfungsi untuk menghapuskan virus, bakteria dan menyekat kemasukan penyerang yang lain. Sebagai contoh, suatu dendrimer boleh diubahsuai supaya dapat berfungsi untuk mengangkut kumpulan bahan kimia yang reaktif dan seterusnya menghubungkan kumpulan bahan kimia tersebut kepada antibodi, DNA atau atom logam.

- *Regenerator*

Sejenis alatan nano yang berupaya menarik dan mengumpulkan sumber bahan mentah dalam bendalir badan untuk membaiki tisu yang telah rosak dan membantu pertumbuhan semula bahagian atau organ yang rosak.

- *Dadah terapeutik*

Dadah bersaiz nano dengan luas permukaan yang besar lebih mudah larut dalam saluran darah berbanding dadah bersaiz besar atau biasa.

1.3.4 Pemangkinan

Aplikasi teknologi nano dalam bidang pemangkinan telah berlaku sejak berdekad-dekad lamanya. Antara contohnya ialah sintesis logam adi sebagai mangkin heterogen telah lama dipraktikkan berlaku berbanding pembangunan teknologi nano itu sendiri (Kung & Kung, 2004). Namun begitu, sehingga hari ini masih terdapat banyak ruang bagi pembangunan mangkin yang menjurus kepada mereka bentuk dan mengawal penghasilan mangkin tersebut supaya lebih reaktif dan selektif.

1.4 Logam oksida

1.4.1 Pengenalan

Kepelbagaian ciri kimia dan elektronik yang dimiliki oleh logam oksida telah menjadikannya bahan yang menarik sebagai subjek dalam bidang penyelidikan dan diaplikasikan dalam pelbagai teknologi terkini. Di antara logam-logam oksida yang utama yang sering diaplikasi dalam pelbagai bidang ialah SiO_2 (Giustina *et al.*, 2007), TiO_2 (Li *et al.*, 2006), ZnO (Chianella *et al.*, 2006), SnO_2 (Konry *et al.*, 2007) dan sebagainya.

Silika adalah contoh logam oksida yang diaplikasi secara meluas dalam industri masa kini. Antaranya, ia merupakan bahan mentah yang sering digunakan dalam industri bahan polimer, elektronik dan seramik. Di samping itu, ia juga digunakan secara meluas sebagai penyokong kepada logam kerana berupaya menghasilkan penyerakan logam yang baik, luas permukaan logam yang lebih luas serta mempamerkan aktiviti pemangkinan yang tinggi (Radhika & Sugunan, 2006). Dalam kajian di atas, penyelidik tersebut telah menghasilkan vanadia tersokong silika daripada sekam padi dengan kehadiran seria. Melalui kehadiran silika, mangkin yang dihasilkan menunjukkan sifat amorfus walaupun telah dikalsin pada suhu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sekaligus menghasilkan tapak aktif berasid yang lebih tinggi. Kehadiran tapak aktif yang lebih banyak telah meningkatkan peratus pertukaran sikloheksanol.

TiO_2 pula diketahui digunakan dengan meluas sebagai foto mangkin. Logam oksida ini telah dikaji untuk digunakan sebagai fotomangkin bagi tindak balas pengoksidaan yang bertujuan memusnahkan pencemar organik di dalam larutan (Rajh *et al.*, 2003).

Logam oksida lain yang mempunyai banyak kegunaan ialah zink oksida yang mempunyai ciri-ciri optik dan semikonduktor. Ciri-ciri ini menjadikannya sesuai digunakan sebagai elektrod dalam sel solar. Manakala, dalam kehidupan seharian, zink oksida digunakan sebagai pigmen putih untuk mewarnakan cat dan kertas. Selain itu, ia juga mempamerkan ciri-ciri antiseptik dan digunakan dalam perawatan luka (Woll, 2007).

1.4.2 Stanum oksida

Logam stanum mempunyai 10 isotop yang stabil di samping banyak lagi isotop yang tidak stabil. Bentuk unsur stanum yang paling biasa wujud ialah β dan α . Bentuk α adalah stabil secara termodinamik pada suhu di bawah 13.2 °C dan mempunyai struktur intan. Manakala stanum dalam bentuk β menunjukkan logam yang berwarna perak, lembut dan mudah dimulur. Jika dilihat dari sudut kepentingan komersial, bentuk stanum yang paling penting ialah stanum (IV) oksida yang wujud secara semulajadi sebagai mineral *cassiterite*. Stanum oksida merupakan bahan yang amat stabil dan wujud dalam 3 bentuk struktur yang berbeza iaitu (rombik, heksagon dan tetragon) dan bentuk yang paling biasa ditemui ialah bentuk tetragon (Harrison, 1989).

1.4.2.1 Sifat-sifat kimia dan fizik stanum oksida

Secara umumnya, stanum oksida mempunyai jisim molekul relatif (JMR) 150.69 g/mol dan wujud sebagai serbuk putih dengan sedikit kelabu (bergantung kepada kepekatan SnO_2). Takat leburnya melebihi 1900 °C manakala ketumpatannya ialah 6.99 g cm⁻³. Stanum oksida biasanya tidak larut dalam air tetapi larut dalam asid pekat. Stanum dalam stanum oksida memiliki dual valens, iaitu stanum boleh wujud dengan keadaan pengoksidaan 2+ dan 4+ (Batzill & Diebold, 2005). Seperti yang telah dinyatakan sebelum ini, stanum oksida adalah bahan yang sangat stabil secara kimia

dan fisik serta mempunyai ruang jalur yang luas yang menjadikannya sesuai untuk diaplikasikan dalam beberapa bidang penting.

1.4.2.2 Aplikasi stanum oksida

Sehingga kini, pelbagai morfologi stanum oksida telah berjaya dihasilkan seperti bentuk nano sfera (Cao *et al.*, 2006), nano wayar (Calestani *et al.*, 2005), nano bunga (Chen *et al.*, 2004), nano disket (Batzill & Diebold, 2005), nano batang (Delgado *et al.*, 2005) dan lain-lain lagi. Didapati, morfologi ini sesuai digunakan untuk aplikasi tertentu. Contohnya, SnO₂ berbentuk nano wayar dikenal pasti amat sesuai untuk diaplikasikan dalam bidang optik dan sensor (Jiang *et al.*, 2004).

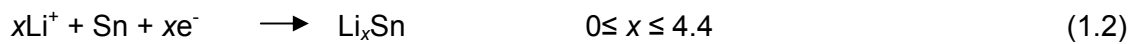
Stanum oksida telah digunakan dalam bidang-bidang yang penting iaitu konduktor oksida lutsinar, penderia gas serta mangkin. Stanum oksida merupakan bahan yang mempunyai ciri kombinasi yang menarik iaitu konduktiviti elektrik yang tinggi serta bersifat optik lutsinar (Batzill & Diebold, 2005). Ciri-ciri ini amat berguna dalam aplikasi konduktor lutsinar. Oleh hal demikian, stanum oksida adalah bahan yang digunakan sebagai elektrod dalam sel solar, diod pemancar cahaya serta alat-alat opto elektronik yang lain.

Di samping itu, stanum oksida juga memberikan pantulan tinggi terhadap cahaya infra merah. Ciri ini membolehkan logam oksida ini bertindak sebagai bahan pelindung tenaga. Sebagai contoh, tingkap yang mempunyai lapisan stanum oksida akan membenarkan cahaya melaluinya tetapi pada masa yang sama menghalang haba daripada memasukinya (Batzill & Diebold, 2005).

Dalam bidang penderia gas, stanum oksida merupakan pilihan utama yang sering digunakan selain daripada ZnO dan In₂O₃ (Batzill & Diebold, 2005). Hal ini

berikutan stanum oksida menawarkan ciri-ciri penderia gas yang sangat sensitif, mudah dan murah (Kocemba *et al.*, 2001).

Lebih menarik lagi, stanum oksida yang digunakan sebagai anod dalam bateri litium telah menunjukkan keupayaan dua kali ganda berbanding karbon dalam menyimpan Li^+ . Elektrokimia Li^+ pada anod stanum oksida boleh dihuraikan melalui 2 langkah seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan 1.1 dan 1.2 (Xie & Varadan, 2005).



Secara teorinya, didapati atom stanum berupaya menyimpan sehingga 4.4 atom litium. Anod stanum oksida berupaya memberikan kapasiti penyimpanan cas maksima sehingga 781 mAh g^{-1} berbanding anod grafit yang menunjukkan kapasiti maksima sebanyak 372 mAh g^{-1} (Xie & Varadan, 2005).

Mangkin yang berasaskan stanum oksida juga mempamerkan aktiviti pemangkinan yang baik terhadap tindak balas CO/O_2 dan CO/NO . Pada dasarnya, stanum oksida sendiri berupaya memangkinkan tindak balas pengoksidaan pada kadar sederhana. Peranan stanum oksida sebagai pemangkin bagi proses pengoksidaan boleh diterangkan melalui mekanisme Mars-Van Kreven (Batzill & Diebold, 2005). Dalam mekanisme ini, molekul-molekul yang terlibat teroksida apabila mengambil oksigen kekisi daripada logam oksida, manakala logam oksida tersebut pula akan teroksida kembali dengan kehadiran oksigen fasa gas. Hal ini berkemungkinan berlaku kerana logam oksida peralihan mempunyai keadaan pengoksidaan multivalen. Keadaan ini membolehkan bahan tersebut menderma oksigen kekisi yang akan bertindak balas dengan molekul yang diserap.

1.4.2.3 Kaedah penyediaan stanum oksida

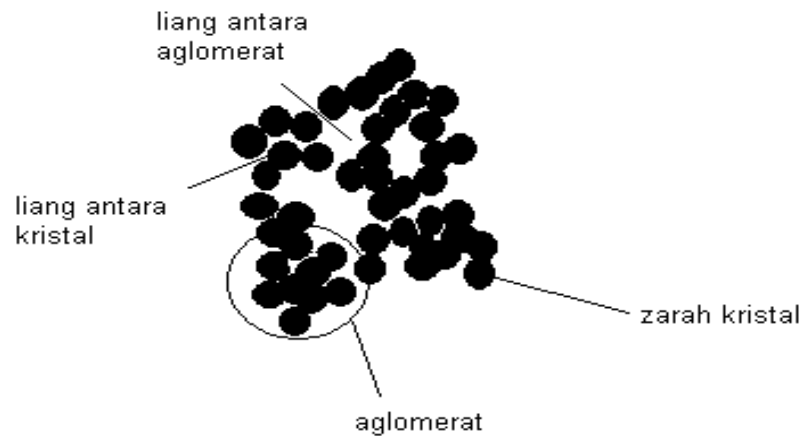
Terdapat beberapa kaedah yang telah diguna pakai bagi mensintesis stanum oksida. Antaranya ialah pemendakan (Acarbas *et al.*, 2006), hidrotermal (Baik *et al.*, 2000), pembakaran gel (Fraigi *et al.*, 1999), sol gel (Racheva & Critchlow, 1997) dan lain-lain lagi. Baik *et al.* (2000) telah mensintesis stanum oksida melalui proses hidrotermal. Stanum (IV) oksida yang dihasilkan menunjukkan saiz zarah yang agak kecil dalam julat 5 hingga 7 nm. Walaupun begitu, proses ini menggunakan suhu yang tinggi bagi menstabilkan sol yang telah dihasilkan.

Fraigi *et al.* (1999) telah mempraktikkan kaedah pembakaran gel (*gel combustion*) untuk mensintesis stanum oksida dengan menggunakan asid sitrik sebagai bahan bakar. Saiz zarah yang diperolehi adalah sekitar 10 nm. Kaedah pembakaran gel ini memerlukan jumlah bahan organik yang banyak serta menghasilkan isipadu gas seperti NO dan CO₂ yang tinggi semasa tindak balas dijalankan.

Kaedah pemendakan juga sering digunakan untuk menghasilkan stanum oksida. Song dan Kang (2000) misalnya telah berjaya mensintesis stanum oksida yang bersaiz dalam julat 3 hingga 4 nm. Walaupun saiz zarah yang diperolehi adalah kecil, namun kaedah ini menghasilkan luas permukaan bahan yang terhad iaitu sekitar 24 - 44 m²/g. Tambahan pula, zarah yang diperolehi mengalami masalah aglomerat dan taburan zarah yang besar (Acarbas *et al.*, 2006). Keadaan zarah yang beraglomerat ditunjukkan dalam Rajah 1.2.

Kaedah sol gel adalah kaedah yang paling biasa digunakan untuk menghasilkan logam oksida. Kaedah ini mudah, murah, menggunakan suhu yang

rendah (contohnya suhu bilik) dan berupaya menghasilkan produk akhir dalam kuantiti yang banyak di samping ketulenan yang tinggi (Chaleton *et al.*, 1999).



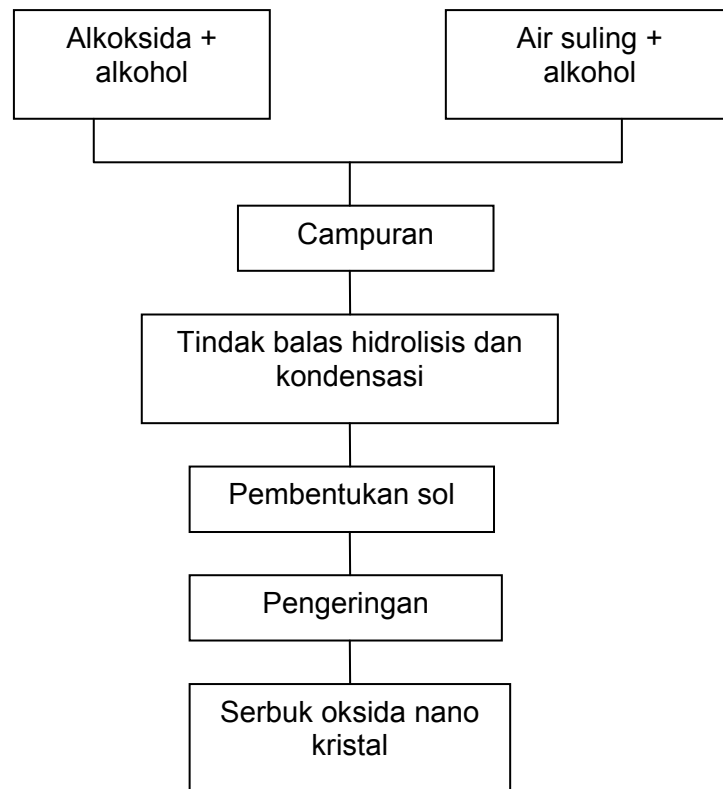
Rajah 1.2: Zarah nano yang beraglomerat

Stanum oksida yang bersaiz di antara 2.8 hingga 5.1 nm telah berjaya disintesis oleh Zhang dan Gao (2004) melalui kaedah sol gel. Scott *et al.* (2002) pula mencadangkan bahawa hasil akhir yang diperolehi melalui kaedah ini seperti saiz zarah, luas permukaan, ketulenan dan sebagainya adalah bergantung kepada parameter yang terlibat dan bahan pemula yang digunakan.

1.5 Kaedah sol gel

Penggunaan kaedah sol gel dengan kajian yang terperinci terhadap parameter yang terlibat dalam tindak balas telah dipraktikkan secara meluas dalam penghasilan SiO_2 (Rahman *et al.*, 2007). Kaedah ini juga telah digunakan untuk mensintesis logam-logam oksida yang lain seperti TiO_2 (Santana-Aranda *et al.*, 2005) dan ZrO_2 (Shukla & Seal, 2003).

Kaedah sol gel melibatkan proses hidrolisis dan kondensasi (Brinker & Scherer, 1990). Bahan pemula yang biasa digunakan adalah garam klorida dan logam alkoksida.



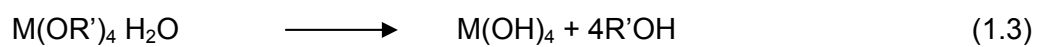
Rajah 1.3: Carta alir menunjukkan kaedah sol gel (Shukla & Seal, 2003).

Penggunaan garam klorida oleh kebanyakan penyelidik menghasilkan zarah yang berhimpun (aglomerat) tetapi mudah digunakan dan melibatkan kos yang rendah. Manakala logam alkoksida pula kurang digemari kerana kosnya yang mahal sekaligus tidak praktikal pada skala yang besar disamping ia sangat sensitif kepada kelembapan, haba dan cahaya (Zhang & Liu, 1999). Secara amnya, proses sol gel boleh ditunjukkan seperti dalam Rajah 1.3.

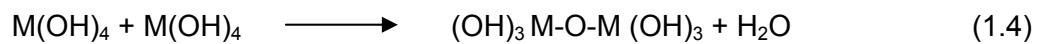
Kereaktifan yang tinggi antara air dan logam alkoksida boleh diterangkan oleh model 'cas separa' yang telah diutarakan oleh Livage *et al.* (1988). Kumpulan

alkoksida yang bersifat elektronegatif akan mewujudkan cas positif pada pusat atom. Manakala molekul air pula bercas negatif pada atom oksigennya. Oleh hal yang demikian, molekul air akan menyerang atom logam sekaligus terbentuklah proses hidrolisis pada logam alkoksida. Hal ini sekaligus membenarkan zarah pertama terbentuk melalui proses penukleusan apabila larutan menjadi sangat tepu (Shukla & Seal, 2003). Tindak balas am bagi logam alkoksida yang membawa kepada pembentukan logam oksida ditunjukkan oleh Persamaan (1.3) dan (1.4) di bawah:

Hidrolisis;



Kondensasi;



dengan M mewakili atom logam,

OR' adalah kumpulan alkoksida,

O mewakili atom oksigen.

Hasilnya, ikatan M-O-M terbentuk di dalam hasil akhir.

Tindak balas kondensasi pula mengawal pertumbuhan zarah setelah zarah pertama terbentuk. Secara amnya, terdapat 3 langkah yang terlibat dalam menjana pembentukan zarah yang terserak dengan seragam tanpa beragregat atau beraglomerat. Tempoh pertama, dikenali sebagai 'tempoh dorongan' iaitu tindak balas hidrolisis secara perlahan-lahan menjana pertumbuhan unit-unit pepejal. Ini diikuti oleh tempoh penukleusan, apabila larutan menjadi sangat tepu, ia akan mencetuskan pembentukan zarah pertama. Langkah akhir adalah tempoh pertumbuhan. Zarah-zarah yang terbentuk terus tumbuh sehingga tindak balas selesai apabila larutan mencapai keseimbangan (Keshmiri & Kesler, 2006).

Dalam kaedah ini, pengawalan saiz zarah serta ciri-ciri zarah yang lain adalah bergantung kepada pengawalan terhadap langkah-langkah yang telah dibincangkan di

atas. Pengawalan terhadap langkah-langkah tersebut pula adalah bergantung kepada parameter-parameter yang terlibat dalam tindak balas. Ini termasuklah mengawal suhu, pH, kepekatan garam, kepekatan ammonia yang digunakan sebagai pemangkin dan lain-lain lagi dalam tindak balas tersebut (Kukovecz, 2001). Namun begitu, kajian mendalam terhadap pengaruh parameter yang disebutkan terhadap saiz dan penyerakan zarah dalam sintesis stanum oksida masih kurang. Oleh itu, satu penyelidikan khusus untuk mengkaji sejauh mana pengaruh parameter tersebut terhadap zarah stanum oksida yang dihasilkan dan keputusannya akan dibentangkan dalam tesis ini.

1.6 Mangkin

1.6.1 Definisi mangkin

Mangkin boleh didefinisikan sebagai bahan yang berupaya meningkatkan kadar suatu tindak balas kimia bagi mencapai keseimbangan tanpa ia berkurangan dalam proses tersebut. Peranan mangkin yang paling utama adalah untuk merendahkan tenaga pengaktifan (Bond, 1974). Bagi mendapat kesan pemangkinan yang paling baik, mangkin dengan ciri luas permukaan per unit isipadu yang besar diperlukan (Linsen, 1970). Hal ini juga bermaksud, saiz mangkin yang lebih kecil adalah lebih aktif berbanding saiz yang lebih besar. Kung dan Kung (2004) dalam kajian mereka, mendapati saiz zarah dan penyerakannya adalah antara faktor terpenting yang dikenal pasti mempengaruhi aktiviti pemangkinan dalam sesuatu tindak balas kimia di samping kewujudan tapak aktif.

1.6.2 Mangkin homogen

Mangkin homogen merupakan mangkin yang mempunyai fasa yang sama

dengan reaktan. Kebiasaannya dalam fasa cecair. Semasa tindak balas berlaku, mangkin ditukarkan kepada bentuk perantaraan dan akan kembali ke bentuk asal pada peringkat terakhir tindak balas.

Mangkin homogen lebih sukar untuk dipisahkan daripada produk selepas tindak balas berbanding mangkin heterogen. Berbeza dengan mangkin heterogen, mangkin homogen menunjukkan jangka hayat mangkin yang lebih pendek dan tidak stabil secara terma. Di samping itu, dalam mangkin homogen juga tidak semua ion yang hadir adalah aktif dalam aktiviti pemangkinan. Malah kadang-kadang hanya beberapa peratus sahaja daripada mangkin yang berfungsi secara aktif (Nakamura & Tsutsui, 1980).

1.6.3 Mangkin heterogen

Pemangkinan heterogen melibatkan fasa yang berbeza di antara mangkin dan reaktan. Contoh biasa ialah melibatkan mangkin dalam bentuk pepejal manakala reaktan adalah dalam bentuk cecair ataupun gas. Secara ekonominya, mangkin heterogen lebih digemari berbanding mangkin homogen disebabkan oleh ia mudah dikitar semula serta lebih mudah dipisahkan daripada produk.

Terdapat beberapa langkah yang terlibat dalam aktiviti pemangkinan oleh mangkin heterogen iaitu:

- I. Satu atau lebih molekul reaktan dijerap pada permukaan mangkin di tapak aktif.
- II. Tindak balas pada permukaan berlaku.
- III. Produk yang terhasil dinyahjerap.

Kecekapan suatu mangkin dalam tindak balas adalah bergantung kepada kepantasan tapak aktif pada mangkin menjerap molekul reaktan, menahannya semasa proses pertukaran kimia dan seterusnya membebaskan produk, hasil daripada tindak

balas tersebut. Kadar tindak balas yang paling maksima tercapai apabila proses penjerapan, tindak balas dan penyahjerapan memiliki tenaga yang optimum untuk pengikatan di antara molekul dengan mangkin (Bukhtiyarow & Slin'ko, 2001)

1.6.4 Kaedah-kaedah penyediaan mangkin berasaskan logam

Pelbagai kaedah telah dikaji untuk menghasilkan logam yang boleh diaplikasikan sebagai mangkin. Secara amnya, penghasilan zarah nano logam boleh diklasifikasi kepada dua jenis, iaitu kaedah fizik dan kaedah kimia.

Di antara kaedah fizik yang sering digunakan ialah kaedah penyejatan gas lengai (Salwa, 2002) dan sintesis secara mekanik (Salamone, 1996). Teknik penyejatan gas lengai melibatkan pembentukan kumpulan atom melalui kondensasi fasa gas, yang diteruskan dengan penyejatan logam dalam fasa gas pada tekanan yang rendah.

Manakala di antara kaedah kimia yang sering digunakan untuk menghasilkan zarah nano logam yang halus ialah proses poliol (Ying *et al.*, 2005), teknik mikroemulsi (Zhang *et al.*, 2005), kaedah mikrogelombang hidrotermal (Kim *et al.*, 2005), penurunan kimia (Chou & Huang, 2001), elektrokimia (Reetz *et al.*, 1995), sol gel (Kirumakki *et al.*, 2006) dan lain-lain lagi.

Bagi proses poliol, larutan poliol seperti etilena glikol bertindak sebagai pelarut dan agen penurunan sekaligus. Selain bertindak sebagai pelarut dan agen penurunan, poliol juga bertindak sebagai agen pelindung permukaan zarah yang berupaya mengelakkan daripada berlakunya pengaglomeratan zarah. Walaupun begitu, kaedah penurunan melalui teknik ini lebih lambat berbanding kaedah penurunan kimia dan

memerlukan suhu yang tinggi. Kaedah ini telah digunakan untuk menghasilkan zarah Ni, Co, Ag dan sebagainya (Yu *et al.*, 2003).

Teknik sinaran mikrogelombang pula melibatkan sinaran elektromagnet yang akan memanaskan bahan secara sekata. Pemanasan oleh teknik ini menghasilkan interaksi dwikutub-dwikutub di antara molekul secara. Hal ini berlaku apabila sinaran elektromagnet yang berfrekuensi tinggi iaitu 2.45 GHz dikenakan (Galema, 1997). Teknik ini secara tidak langsung berupaya menghasilkan zarah dengan saiz yang sekata. Sebagai contoh, nikel yang berbentuk sfera telah dihasilkan daripada NiCl_2 akues dengan kehadiran hidrazin hidrat pada suhu yang berbeza melalui kaedah mikrogelombang hidrotermal dan kaedah yang biasa. Teknik mikrogelombang tersebut telah berjaya menghasilkan morfologi permukaan zarah yang lebih licin dan bentuk sfera yang lebih sekata (Kim *et al.*, 2005).

Zarah nikel nano wayar pula telah berjaya dihasilkan melalui kaedah pengendapan elektrokimia dengan kehadiran alumina sebagai templat. Zarah nikel nano wayar tersebut dikatakan sangat sesuai diaplikasikan dalam bidang magnetik (Xue *et al.*, 2003).

Wu dan Chen (2003) pula telah menggunakan kaedah penurunan kimia untuk menghasilkan zarah nano nikel. Zarah tersebut telah disintesis menggunakan etilena glikol sebagai pelarut dan hidrazin hidrat sebagai agen penurunan. Zarah nano yang dihasilkan berserak dengan baik dan seragam dengan min diameter 9.2 nm.

1.6.5 Kaedah penurunan kimia

Kaedah penurunan kimia telah lama dipraktikkan untuk mensintesis logam dari garamnya. Logam-logam seperti Pt, Pd, Ru dan Ni seringkali dihasilkan melalui kaedah

ini. Kaedah ini mendapat perhatian kerana melibatkan kos yang rendah, kaedah yang mudah serta memerlukan suhu tindak balas yang rendah. Di samping itu, bentuk, saiz dan morfologi zarah boleh dikawal dengan mengawal parameter tindak balas seperti pelarut, agen penurunan, penstabil dan sebagainya (Kim *et al.*, 2005).

Kaedah ini melibatkan penurunan garam logam atau oksida dengan menggunakan agen penurunan yang sesuai. Secara amnya penurunan yang cepat dan efektif akan menghasilkan saiz zarah yang bersaiz kecil manakala penurunan yang lambat menghasilkan zarah bersaiz lebih besar (Choo, 2003).

Penggunaan pelarut yang sesuai adalah penting dalam tindak balas ini. Sintesis zarah nano pada asasnya boleh dijalankan dalam larutan akues atau bukan akues. Kesan pelarut yang tulen, pelarut campuran serta ciri-ciri pelarut seperti keterlarutan, kepolaran, takat didih dan sebagainya memainkan peranan dalam pembentukan zarah nano. Dalam sesetengah kes, pelarut yang digunakan boleh bertindak sebagai agen penurunan sekaligus. Sebagai contoh, N, N-dimetilformamida (DMF) dan poliol boleh bertindak sebagai pelarut dan agen penurunan (P-Santos & L-Marzan, 2002).

Di samping itu, parameter lain yang perlu dipertimbangkan dan dikawal dalam tindak balas penurunan ialah suhu, pH serta kepekatan garam yang digunakan. Hal ini memberi kesan kepada keberkesanan proses penurunan serta zarah yang dihasilkan. Sungguhpun hasil yang didapati daripada kaedah ini mudah dikawal dengan mengawal parameter yang terlibat, namun masalah yang sering dihadapi adalah zarah yang terhasil bersifat aglomerat. Hal ini kerana terdapat daya van der Waals di antara zarah nikel apabila ia berada dalam bentuk koloid. Di samping itu juga, wujud daya tarikan magnetik di antara zarah nikel yang menyumbang kepada zarah yang berkumpul sesama sendiri (Chou & Huang, 2001). Oleh hal yang demikian, pelbagai kaedah bagi

mengatasi masalah ini diperkenalkan. Antaranya ialah dengan menggunakan penstabil dan penyokong. Secara amnya, penstabil dan penyokong memainkan peranan utama yang hampir sama iaitu menghasilkan zarah yang berserak dengan baik dan stabil. Namun begitu, cara kedua-duanya bertindak adalah berbeza, seperti yang akan dibincangkan di bawah. Selain daripada itu, peranan agen penurunan dalam kaedah ini juga dibincangkan di bawah.

1.6.5.1 Penstabil

Fungsi penstabil yang paling utama ialah untuk mengelak daripada pengagregatan zarah serta mengawal pertumbuhan zarah nano tersebut. Penstabil bertindak melalui dua cara berbeza iaitu melalui penstabilan secara elektrostatik (cas tak organik) dan penstabilan secara sterik (organik). Penstabilan secara elektrostatik berlaku apabila ion dijerap oleh permukaan logam berelektrofilik dan menghasilkan lapisan elektrik berganda di sekeliling zarah. Hal ini akan menyebabkan tenaga penolakan coulomb di antara individu zarah dan seterusnya menghalang zarah daripada beragregat (Aiken & Finke, 1999). Penstabilan secara sterik pula merujuk kepada polimer atau surfaktan yang mengelilingi zarah bertindak sebagai sterik sawar (*steric barrier*) yang menghalang pengagregatan zarah (Mayer, 2001).

Terdapat pelbagai jenis penstabil yang digunakan, antaranya ialah polimer (Antonietti *et al.*, 1995), ligan (Schmid & Chi, 1998), surfaktan (Bonnemann *et al.*, 1996) dan lain-lain lagi. Hou *et al.* (2005) telah menggunakan beberapa surfaktan seperti heksadeksilamina (HDA) dan trioktilfosfina oksida (TOPO) untuk mengawal saiz zarah nikel melalui tindak balas penurunan kimia. Didapati HDA lebih efektif berbanding TOPO dalam penghasilan zarah yang lebih kecil dan juga berserak dengan baik. Chou dan Huang (2001) telah menggunakan asid poli akrilik (PAA) dan poli vinil pirolidon (PVP) sebagai agen penyerak polimer bagi mengelak zarah nikel yang

dihasilkan dalam bentuk koloid beraglomerat. Didapati, PAA memberi kesan yang lebih efektif untuk menghasilkan koloid nikel yang stabil berbanding PVP.

1.6.5.2 Penyokong

Selain daripada penstabil, penyokong juga biasa digunakan dan sintesis bahan kimia. Malah, penggunaannya dalam sintesis logam telah lama digunakan untuk menghasilkan logam yang berserak dengan baik. Hal ini kerana fungsi penyokong yang paling utama ialah memastikan keserakan zarah logam yang baik serta menyekat pertumbuhan zarah-zarah logam yang kecil menjadi lebih besar (Gabrovska *et al.*, 2006). Hal ini sekaligus berupaya menambah luas permukaan tapak aktif bagi pemangkin yang dihasilkan. Fungsi penyokong juga adalah hampir sama dengan penstabil seperti yang terangkan di atas, tetapi cara tindakan kedua-dua bahan tersebut berbeza seperti yang telah dibincangkan.

Penyokong yang biasa digunakan adalah daripada kumpulan logam oksida seperti SiO_2 (Boudjahem *et al.*, 2003), Al_2O_3 (Aksoylu & Onsan, 1997), TiO_2 (Gluhoi *et al.*, 2005, Marginean & Olariu, 1997), MgO (Gluhoi *et al.*, 2005, Marginean & Olariu, 1997) dan lain-lain lagi. Selain itu, karbon dan karbon teraktif (Wojcieszak *et al.*, 2006) juga sering digunakan sebagai penyokong kepada logam-logam peralihan. Nikel tersokong silika yang disintesis melalui proses penurunan didapati sangat aktif terhadap penghidrogenan benzena. Logam nikel yang terhasil dapat tersebar dengan baik di atas penyokong berbanding tanpa penyokong. Apabila logam yang terhasil tertabur dengan baik, keberkesanannya sebagai pemangkin juga meningkat (Kirumakki *et al.*, 2006).